

令和 6 年 4 月 2 日現在

機関番号：24405
研究種目：若手研究
研究期間：2022～2023
課題番号：22K14659
研究課題名(和文) 高速フォトクロミズムを利用した光生成らせん型ピラジカルの磁場依存性に関する研究

研究課題名(英文) Radical Dissociative Fast Photochromism of Imidazole Dimer Bridged by Helical Aromatic Unit

研究代表者
武藤 克也 (Mutoh, Katsuya)

大阪公立大学・大学院理学研究科・講師

研究者番号：10760605
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、らせん構造に由来するキラリティを持つヘリセンを架橋基として架橋型イミダゾール二量体に導入することで、光スイッチング機能を有するキラル有機ピラジカルの創生を目的とした。[9]ヘリセンまたは[7]ヘリセンを架橋基とするフォトクロミック分子として、「ヘリセン架橋型イミダゾール二量体(helicene-ImD)」を合成した。各々の光学異性体に紫外光を照射するとC-N結合が解離し過渡種であるピラジカルが生成した。ヘリセン架橋型イミダゾール二量体は高速フォトクロミズムを示すことを明らかにし、高速フォトクロミズムを用いたキラル磁性スイッチの足掛かりとなる分子設計指針を確立することが出来た。

研究成果の学術的意義や社会的意義
有機ピラジカルは、化学結合の形成や自然界における地磁気の認識に関わっているだけでなく、分子磁性材料を開発する上でも重要である。近年、磁場の向きとキラリティに依存してスピンの選択性を生み出す例として、らせんキラリティが注目されている。しかし、らせん型有機ピラジカルの電子スピン状態については報告例が少なく、適切な分子設計指針は得られていない。本研究では、光照射により可逆的にピラジカルを生成するフォトクロミック分子に、らせんキラリティを有するヘリセンを導入することで、ラジカル解離型フォトクロミック分子を創生し、キラル磁性スイッチの足掛かりとなる分子設計指針を確立することが出来た。

研究成果の概要(英文)：We achieved the fast photochromic reactions and the reversible photo-generation of biradical species using helicene-bridged imidazole dimers. [9]helicene-bridged imidazole dimer exhibits the reversible photochromism upon UV light irradiation. The characteristic fine structure originating from a triplet radical pair was observed by the ESR spectroscopy, indicating the reversible generation of the biradical. The half-life of thermal recombination reaction of the biradical was estimated to be 29 ms at 298 K. In contrast, a large reaction barrier for the intramolecular recombination reaction was suggested for the [7]helicene-bridged imidazole dimer, attributed to the large pitch length of [7]helicene. The temperature dependence of the thermal back reactions indicated the [7]helicene and [9]helicene moieties worked as “soft” and “hard” molecular bridges, respectively.

研究分野：機能物性化学、光化学

キーワード：フォトクロミズム ラジカル キラリティ ヘリセン

1. 研究開始当初の背景

有機分子磁性に関する研究はトリフェニルメチルラジカルの研究に始まり、有機ビラジカルは、環化付加反応や光化学反応における反応中間体として関わっている。また、光励起状態における電子移動、エネルギー移動、項間交差などにもスピン状態が密接に関わっており、有機ビラジカルの反応性やスピン間相互作用を理解することは、化学結合の本質を理解する上でも重要な役割を担っている。近年では、多環芳香族炭化水素を基本骨格とするビラジカルが数多く報告され1つの主流となっており、特異な電子状態を利用した有機磁性材料や非線形光学材料へ応用されている。

電子スピン状態の磁場依存性を示す例として、中心対称性がなく、らせんキラリティを有する有機ラジカルが注目されている。対称性が無い場合、スピンは非対称な電場・磁場の中に置かれるため、らせん方向と磁場印加方向に依存して、 α スピンと β スピンの安定性が変化する (CISS 効果)。CISS 効果は渡り鳥の光化学コンパスを理解するための有力な候補として期待されるのみでなく、スピンの向きを整え特定の向きのスピンのみを利用するスピン流の制御など、スピントロニクスへの応用展開も期待されている。らせんキラリティを有する有機ビラジカルでは、スピン対に働く交換相互作用が重要な役割を示し、磁気モーメントを有する三重項状態の安定性が磁場方向に依存して変化することが期待できる。しかし、らせん型有機ビラジカルの合成例は数例に留まっており、特にキラリティとスピン対の電子状態の相関関係について報告例はなく、未解明の課題となっている。

2. 研究の目的

本研究では、らせん構造を有するビラジカルの電子スピン状態、キラリティと磁場方向依存性を明らかにするための新規かつ有用な分子設計論を開発するとともに、分子に光応答性を付与した「らせんキラリティを有するラジカル解離型フォトクロミック分子の創生」を目的とする。光照射により任意のタイミングでビラジカルを生成することで、反応性が高く取り扱いの難しかったビラジカルを、安定的に繰り返し生成可能な分子設計を確立することを目指す。

3. 研究の方法

(1) 架橋基として[7]ヘリセンと[9]ヘリセンなどの π 共役系化合物をもちい、フォトクロミズムを示すイミダゾール二量体を合成する。

(2) 合成した新規イミダゾール二量体に対し、各種分光測定やレーザーフラッシュフォトリス測定を行うことで、フォトクロミック特性の検討を行う。

(3) ESR 測定を行うことでラジカルの生成を確認するとともに、キラリティに依存した磁場依存性が確認されるか検討を行う。

4. 研究成果

架橋型イミダゾール二量体は、架橋基の構造や架橋点の距離に応じて、柔軟にそのフォトクロミック特性を変化させる。そこで、架橋基として[7]ヘリセンと[9]ヘリセンを用いた分子「ヘリセン架橋型イミダゾール二量体 (helicene-ImD)」を、15~17 ステップの合成段階を経て、実際に合成した。目的分子の合成は、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 測定および ESI-TOF-MS 測定により確認した。

[7]helicene-ImD (7H-ImD) と [9]helicene-ImD (9H-ImD) の吸収スペクトルを図 1 a に示す。7H-ImD と 9H-ImD はともに、UVA 領域に大きな吸収帯を有し、可視光領域では約 450 nm まで吸

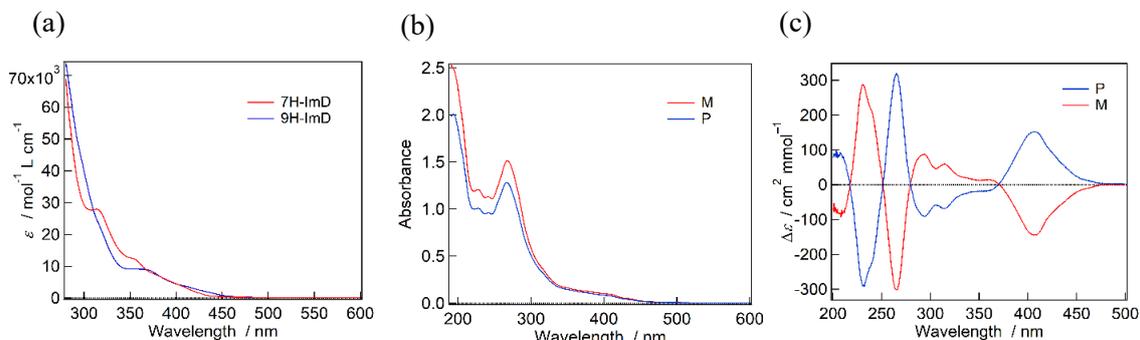


Fig. 1 (a) UV-vis absorption spectra of [7]helicene-ImD and [9]helicene-ImD in benzene. (b) UV-vis absorption spectra of [7]helicene-ImD and [9]helicene-ImD in acetonitrile. (c) The CD spectra of the enantiomers of [9]helicene-ImD in acetonitrile.

収帯を有することがわかった。また図 1 b、図 1 c は、アセトニトリル中の 9H-ImD のエナンチオマーの吸収スペクトルと CD スペクトルを示したものである。CD スペクトルは P 体と M 体で鏡像関係を示した。また、これらの分子はヘリセン誘導体である [9]helicene-CHO と同様のコットン効果を示すことから、9H-ImD の構造には架橋基であるヘリセン単位に由来するキラリティーが維持されていることが示唆された。

続いて、7H-ImD と 9H-ImD のフォトクロミック特性を検討するために、355 nm のナノ秒レーザーパルスを励起光として用いたレーザーフラッシュフォトリス測定を行った。図 2 に 9H-ImD のベンゼン中における過渡吸収スペクトルを示す。過渡吸収スペクトルは、可視光領域全域に渡ったブロードな吸収帯を有し、500 nm と 800 nm に極大吸収を示した。この吸収スペクトルは、これまでの架橋型イミダゾール二量体のビラジカル種に類似していることから、紫外光照射により C-N 結合が解離することでビラジカル種を生成していることが示唆される。また、ESR 測定より、ビラジカルに特徴的な微細構造分裂と半磁場共鳴スペクトルが得られたことから、合成した分子は光照射によりビラジカルを生成していることを明らかにした。

7H-ImD と 9H-ImD の過渡吸光度の時間変化を解析すると、9H-ImD の減衰は一次反応速度論に従い、[2, 2]パラシクロファン架橋イミダゾール二量体と同様に 298K でミリ秒の時間スケール (半減期=29ms) で元の値に戻ることが分かった。一方、7H-ImD の過渡吸光度は単調減少せず、298K において二次反応に従う比較的遅い熱戻り反応が観察された。また、熱戻り反応後も 400 nm の吸光度が残存したことから、7H-BR から元の 7H-ImD を生成するのではなく、副反応経路が存在することが示唆された。そこで、副生成物の生成量を HPLC 分析により熱戻り反応の前後で求めた。298K の 7H-ImD のベンゼン溶液に 365nm の光を照射すると、最初の 7H-ImD に対応する HPLC ピークとは別に 4 つの副生成物が観察された。一方、副生成物の生成は 333 K で抑制され、7H-BR の過渡吸光度の時間変化曲線は一次反応速度論でよくフィッティングできた。これらの結果は、[7]ヘリセンとの架橋によるイミダゾールラジカル間の分子内再結合反応に大きな反応障壁があることを示している。これらの結果をもとに、アイリング解析により活性化パラメーターを算出すると、7H-ImD では著しく大きな活性化エントロピー項の寄与が示唆された。7H-ImD と 9H-ImD の熱的逆反応の速度と活性化エントロピーの値から、[7]ヘリセンは柔軟性を持ってイミダゾールラジカルを架橋し、[9]ヘリセンは強固に架橋していると考えられる。つまり、[7]ヘリセンではピッチ長が長いから、7H-BR の光生成ラジカル間の距離が長くなり、その結果、再結合の活性化障壁が大きくなることで熱戻り反応が遅くなると考えられる。一方で、これらの分子のエナンチオマーに対して磁場を印加しても熱戻り反応速度に顕著な違いは見られなかった。このことから、より大きな磁場依存性を発現するためには、よりヘリセン上にスピンの染み出す設計や、より強い磁場を印加可能な装置を用いて詳細に検討する必要があることが分かった。

以上より、本研究ではらせんキラリティーを有するヘリセンを架橋基として用いることで、らせん構造上にビラジカルを光生成可能なフォトクロミック分子の合成に成功することができた。また、各種分光測定を行うことで、高速フォトクロミック特性を明らかにし、今後のらせん型フォトクロミック分子の設計指針を得ることができた。

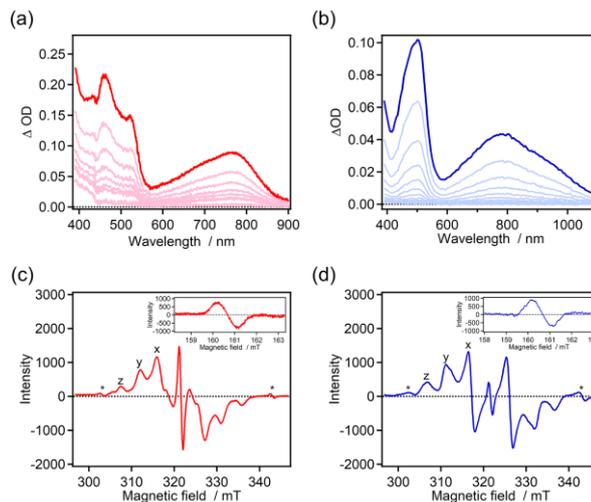


Figure 2. (a, b) The transient absorption spectra of 7H-ImD upon 365-nm CW UV light irradiation (power = 100 mW, 2 s) and 9H-ImD upon 355-nm nanosecond laser irradiation (pulse width = 5 ns, energy = 3 mJ) in benzene at 298 K. (c, d) The ESR spectra of 7H-ImD and 9H-ImD in frozen toluene at 80 K upon UV light irradiation (365 nm, 50 mW).

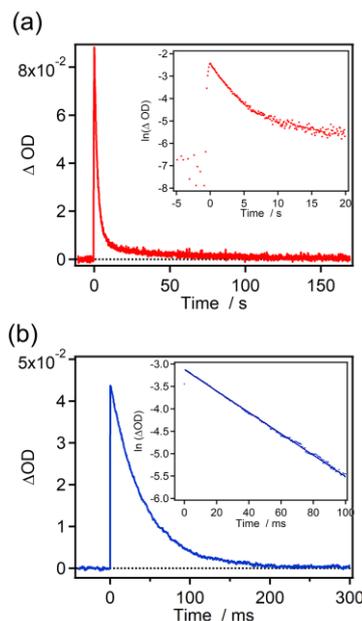


Figure 3. The time profiles of the transient absorbance in benzene at 298 K for (a) 7H-ImD ($\lambda_{\text{obs.}} = 765 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ex.}} = 365 \text{ nm}$, 100 mW) and (b) 9H-ImD ($\lambda_{\text{obs.}} = 800 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ex.}} = 355 \text{ nm}$, 3 mJ). Inset shows the first-order plots for the transient absorbance.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Kawanishi Yasuki, Segawa Yasutomo, Mutoh Katsuya, Abe Jiro, Kobayashi Yoichi | 4. 巻 58 |
| 2. 論文標題 A photochromic carbazoyl-imidazoyl radical complex | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Chemical Communications | 6. 最初と最後の頁 4997 ~ 5000 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CC01196D | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Mutoh Katsuya, Yamamoto Katsuya, Abe Jiro | 4. 巻 21 |
| 2. 論文標題 Excitation wavelength- and intensity-dependent stepwise two-photon-induced photochromic reaction | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Photochemical & Photobiological Sciences | 6. 最初と最後の頁 1445 ~ 1458 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s43630-022-00234-y | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Mutoh Katsuya, Abe Jiro | 4. 巻 24 |
| 2. 論文標題 Stepwise Photochromism of Bis(Imidazole Dimer) Bridged by a Sulfur Atom | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Organic Letters | 6. 最初と最後の頁 5166 ~ 5170 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.2c01998 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|-----------------------------|
| 1. 著者名 Nishijima Moe, Mutoh Katsuya, Shimada Rintaro, Sakamoto Akira, Abe Jiro | 4. 巻 144 |
| 2. 論文標題 Controlling Diradical Character of Photogenerated Colored Isomers of Phenoxy-Imidazoyl Radical Complexes | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society | 6. 最初と最後の頁 17186 ~ 17197 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c07562 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Mutoh Katsuya, Moriyama Natsuho, Abe Jiro | 4. 巻 59 |
| 2. 論文標題 Acceleration of the thermal back-reaction and the finding of a non-photochromic isomer for a negative photochromic binaphthyl-bridged imidazole dimer | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Chemical Communications | 6. 最初と最後の頁 2962 ~ 2965 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CC06942C | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Ito Hiroki, Mutoh Katsuya, Abe Jiro | 4. 巻 145 |
| 2. 論文標題 Bridged-Imidazole Dimer Exhibiting Three-State Negative Photochromism with a Single Photochromic Unit | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society | 6. 最初と最後の頁 6498 ~ 6506 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.3c00476 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件)

| |
|--|
| 1. 発表者名 伊藤 弘紀、武藤 克也、阿部 二郎 |
| 2. 発表標題 ナフチルピレン架橋型イミダゾール二量体のマルチフォトクロミズム |
| 3. 学会等名 2022年光化学討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 森山 夏帆、武藤 克也、阿部 二郎 |
| 2. 発表標題 環状ビスピナフチル架橋型フェノキシル - イミダゾリルラジカル複合体の逆フォトクロミズム |
| 3. 学会等名 2022年光化学討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 小高 慧人、武藤 克也、阿部 二郎 |
| 2. 発表標題 ジフェニルジアセチレンで架橋した環状ピナフチル架橋型フェノキシル - イミダゾリルラジカル複合体の逆フォトクロミズム |
| 3. 学会等名 2022年光化学討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 伊藤 弘紀, 武藤 克也, 阿部 二郎 |
| 2. 発表標題 ナフチルピレン架橋型イミダゾール二量体の逆フォトクロミズム |
| 3. 学会等名 第16回分子科学討論会2022 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 瀬理 智哉, 武藤 克也, 阿部 二郎, 小林 洋一 |
| 2. 発表標題 ビスフェノキシル-イミダゾリルラジカル複合体誘導体の結合解離過程 |
| 3. 学会等名 第16回分子科学討論会2022 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 森山夏帆、武藤克也、阿部二郎 |
| 2. 発表標題 可視光応答環状ビスピナフチル架橋型フェノキシル - イミダゾリルラジカル複合体の開発 |
| 3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ2022 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Katsuya Mutoh |
| 2. 発表標題 Unveiling electronic structures of biradicaloids using fast switchable photochromism |
| 3. 学会等名 Mach-5 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名 武藤克也 |
| 2. 発表標題 高速フォトクロミズムによる段階的二光子誘起反応 |
| 3. 学会等名 第28回光科学若手研究会 (招待講演) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 矢作 哲平、武藤 克也、中嶋 琢也 |
| 2. 発表標題 新規ホスフィン系配位子保護金ナノクラスターの合成と光学特性 |
| 3. 学会等名 2023年光化学討論会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|-----------------------------------|
| 1. 発表者名 山野 一哉、石井 航、武藤 克也、中嶋 琢也 |
| 2. 発表標題 銀29クラスターの構造制御と光学特性 |
| 3. 学会等名 2023年光化学討論会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Katsuya Mutoh, Takuya Nakashima |
| 2. 発表標題 Multi-state photoswitch of a biphotochromic molecule consisting of hexaarylbiimidazole and terarylene units |
| 3. 学会等名 10th International symposium on photochromism (国際学会) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 矢作 哲平、武藤 克也、中嶋 琢也 |
| 2. 発表標題 ビス(ベンゾホスフィンドール)エタンを配位子とする金クラスターの合成と発光特性 |
| 3. 学会等名 日本化学会第104春季年会 |
| 4. 発表年 2024年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 武藤 克也、中嶋 琢也 |
| 2. 発表標題 ヘキサアリアルビイミダゾールとターアリーレンの特徴を有する新規フォトクロミック分子の開発 |
| 3. 学会等名 日本化学会第104春季年会 |
| 4. 発表年 2024年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

| | | | |
|---------|---------------------------|-----------------------|----|
| 6. 研究組織 | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|